

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-529637

(P2010-529637A)

(43) 公表日 平成22年8月26日(2010.8.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 2/16 (2006.01)	H O 1 M 2/16 P	5 H O 2 1
	H O 1 M 2/16 L	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2010-512171 (P2010-512171)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成20年6月11日 (2008.6.11)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成21年12月11日 (2009.12.11)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/007283		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02008/154022		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成20年12月18日 (2008.12.18)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	11/811, 563		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成19年6月11日 (2007.6.11)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 恒久的に湿潤性の細繊維セパレータを有する電池

(57) 【要約】

約 5 0 n m ~ 約 3 0 0 0 n m の直径を有する細繊維の少なくとも 1 つの多孔質層を含むとともに、公知の電池セパレータと比較して、低減された厚さ、短絡に対するデンドライトバリアおよび低いイオン抵抗性の改良された組合せを提供するセパレータを好都合に含むアルカリ電池が開示されている。細繊維は、アルカリ性電解質における改良された湿潤性を示す。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

約 50 nm ~ 約 3000 nm の範囲の平均直径を有する湿潤性のポリマー繊維の多孔質細繊維層を含むセパレータを有するアルカリ電池であって、前記多孔質細繊維層が強アルカリ性電解質によって恒久的に湿潤しているアルカリ電池。

【請求項 2】

前記繊維ポリマーが、内部に組み入れられた有効量の界面活性剤を含む請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

前記繊維が、電界紡糸または電気ブロー加工によってポリマーの紡糸溶液から製造され、界面活性剤が前記紡糸溶液に加えられる請求項 1 に記載の電池。

10

【請求項 4】

前記界面活性剤が、前記ポリマーの約 0.4 重量% ~ 約 20 重量% のレベルで存在する請求項 2 に記載の電池。

【請求項 5】

前記界面活性剤が、前記ポリマーの約 1 重量% ~ 約 5 重量% のレベルで存在する請求項 2 に記載の電池。

【請求項 6】

前記界面活性剤が非イオン性界面活性剤である請求項 2 に記載の電池。

【請求項 7】

前記非イオン性界面活性剤が、アルキル化ポリエーテル界面活性剤およびシロキシルポリエーテル界面活性剤からなる群から選択される請求項 6 に記載の電池。

20

【請求項 8】

前記繊維が、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロペン、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルペンタン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアセチル、ポリウレタン、芳香族ポリアミドおよびそれらのブレンド、混合物およびコポリマーからなる群から選択されるポリマーを含む請求項 1 に記載の電池。

30

【請求項 9】

前記多孔質細繊維層が、約 0.01 μm ~ 約 15 μm の平均流孔径を有する請求項 1 に記載の電池。

【請求項 10】

前記多孔質細繊維層が、約 0.1 ミル (0.0025 mm) ~ 約 12 ミル (0.3 mm) の厚さを有する請求項 1 に記載の電池。

【請求項 11】

前記多孔質細繊維層が、約 1 g / m² ~ 約 90 g / m² の坪量を有する請求項 1 に記載の電池。

【請求項 12】

前記繊維が、約 50 nm ~ 約 1000 nm の平均直径を有する請求項 1 に記載の電池。

40

【請求項 13】

前記ポリマーが架橋される請求項 1 に記載の電池。

【請求項 14】

前記セパレータが複数の多孔質細繊維層を含む請求項 1 に記載の電池。

【請求項 15】

前記セパレータが、異なるポリマーを含む複数の多孔質細繊維層を含む請求項 1 に記載の電池。

【請求項 16】

前記セパレータが、厚さ、坪量、孔径、繊維サイズ、多孔率、透気率、イオン抵抗性お

50

よび引張り強さからなる群から選択される、異なる特性を有する複数の多孔質細繊維層を含む請求項 1 に記載の電池。

【請求項 17】

前記アルカリ電池が、 $Zn - MnO_2$ 一次電池、 $Zn - MnO_2$ 二次電池、 $Zn - 空気$ 電池、 $Zn - AgO$ 電池、 $Ni - Zn$ 電池、 $Cd - AgO$ 電池、 $Zn - HgO$ 電池、 $Cd - HgO$ 電池、 $Ni - Cd$ 電池、 $Ni - 金属水素化物$ 電池、または $Ni - H_2$ 電池である請求項 1 に記載のアルカリ電池。

【請求項 18】

前記ポリマー繊維が、界面活性剤をさらに塗布される請求項 2 に記載のアルカリ電池。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、界面活性剤を含む恒久的に湿潤性の細繊維セパレータを有する電池に関する。

【背景技術】

【0002】

不織ウェブ、不織布、および複合体の製造において不織布業界ではポリマー繊維が広く用いられてきた。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン、およびエチレンまたはプロピレンと他のオレフィンモノマーとのコポリマーなどのオレフィンポリマーは、その疎水性が知られている。このため、ポリオレフィン繊維の不織ウェブが、その疎水性が好都合な用途によく用いられている。例えば、ポリオレフィン不織布は、着用者の肌に水分が付かないようにするのが望ましい、おむつ、他の衛生製品および医療用途に用いられることが多い。

20

【0003】

しかしながら、ポリオレフィン繊維の疎水性を必要とせず、親水性を必要とする多くの他の不織布用途がある。ポリアミドまたはポリエステルなどのポリマーでできた繊維でさえ、ある用途に必要な親水性を有さないことがある。ポリマー繊維で形成された不織布を用いるべき場合、親水性を付与すべく通常は疎水性の繊維を変えるように繊維を何らかの方法で処理しなければならない。1つの周知の慣例では、布帛をより親水性にするように、界面活性剤などの組成物の局所的な塗布を含む。しかしながら、局所的な化学薬品の塗布は、耐久性がないため、用途によっては完全に十分というわけではない。洗浄後または電池における長期間の使用後に親水性は失われる。局所的な化学的処理または他の繊維表面変性処理に必要な追加の処理工程はまた、布帛のコストを不都合なほど上昇させる。ポリマーを湿潤性にするための公知の処理のいくつかは、環境に優しくなく、比較的時間がかかり、耐久性が限られる。

30

【0004】

湿潤性を高めるにはRohm and Haas製のTRITON X-100などの所定の界面活性剤が、水溶液または懸濁液として疎水性の繊維、フィラメントまたは不織布の表面に塗布されて、これらの繊維、フィラメントまたは不織布を湿潤性にする（ただし吸水性ではない）効果が結果として得られることが当業界で知られている。これらの局所的な処理は、発泡噴霧（foaming spraying）、浸漬圧搾（dip-and squeeze）またはグラビアロールなどの、当業者に周知の任意の手段によって適用され得る。ほとんど全ての場合、界面活性剤溶液または懸濁液を調製するのに用いられる残留する水または溶媒を除去するのにある種の加熱工程が必要となる。この工程により、製造のコストおよび複雑性が著しく増加する。さらに、熱可塑性樹脂が熱への曝露によって変性され、布帛の特性が悪影響を受けないように加熱プロセスの注意深い監視が必要となる。また、界面活性剤が繊維またはフィラメントの表面に強く化学結合されないため、このような局所的な処理には耐久性がない。それらは、流体への曝露を繰り返すと洗い落とされ、または使用中に剥がれ落ちる傾向にある。

40

【0005】

50

この欠点を補正するために、繊維またはフィラメントの表面の電気化学ポテンシャルを変えるためにコロナ放電処理が用いられてきた。その効果はこれらの表面をより反応性にすることであり、その結果、疎水性表面がより湿潤性になる。しかしながら、これらの電気ポテンシャルの変化も恒久的なものではなく、湿潤環境における保管などの環境影響を特に受けやすい。

【 0 0 0 6 】

さらなる代案は、界面活性剤がポリマーに共有結合される表面化学処理を使用することである。

【 0 0 0 7 】

別の手法は、熱可塑性ポリマーを溶融押し出しして、繊維、フィラメントまたは不織布にする前に、熱可塑性ポリマーに化学物質を導入して、繊維自体を親水性にすることである。シロキサンなどの物質が、この目的のために提案されてきた。ここでは、目的は、繊維またはフィラメントの湿潤性に耐久性のある変化を与えることである。性能モデル理論では、繊維またはフィラメントのクエンチ処理の際にポリマーが冷えると、溶融添加剤が溶融ポリマーに分散され、マトリックスに結合されることが示される。時間が経つと、さらなる処理の影響により、添加剤が繊維またはフィラメントの表面に浮き出し、このブルージング (b l o o m i n g) と呼ばれる現象は、耐久性のある湿潤性を与える。公開された P C T 特許明細書である国際公開第 9 9 / 0 0 4 4 7 号パンフレットには、モノグリセリドあるいは、組み合わせた場合にモノグリセリドの量が少なくとも 8 5 重量 % になる、モノグリセリドと混合グリセリドとの組合せから本質的になる湿潤剤を含む、オレフィンポリマー、ポリエステルまたはポリアミドから作製される湿潤性のスパンボンド繊維およびメルトブローン繊維を作製するための生成物および方法が開示されている。

10

20

【 0 0 0 8 】

しかしながら、親水性の溶融添加剤の使用は、不織ウェブのコストを著しく増加させ得る。また、親水性の溶融添加剤をポリマーに加えると、繊維またはフィラメントの特性を変え、例えば強度、柔軟性または手触りなどの、不織ウェブの重要な物理的特性または審美性に許容できない変化をもたらし得る。

【 0 0 0 9 】

アルカリ電池においては、正極と負極との間にセパレータを用いて、正極と負極とを隔てて、それらの間の短絡を防ぎ、さらに、セパレータ上に電解質を保持し、円滑な起電反応を可能にする。

30

【 0 0 1 0 】

アルカリ電池用の電池セパレータは、従来、良好な (低い) イオン抵抗性を有するがデンドライトの成長に対するバリア (「デンドライトバリア (d e n d r i t i c b a r r i e r 」とも呼ばれる) が比較的弱い、大きな孔を有する厚い多層不織布、または良好なデンドライトバリアを有するがイオン抵抗性が非常に高い、非常に小さい孔を有する、微多孔膜を表面に有する多層不織布のいずれかである。

【 0 0 1 1 】

小型化および軽量化の要求により、電子装置において電池に割り当てられるスペースはより小さくなっている。それにもかかわらず、このような小型化された電池の性能要件は、従来の電池の性能要件と同じかまたはそれより高く、したがって、電池の能力を高め、電極中の活性物質の量を増加させる必要がある。したがって、電池においてセパレータに割り当てられる容積が低減され、セパレータが薄くされると好都合であり得る。しかしながら、従来のセパレータが単に薄くされる場合、電解質を保持する容量 (すなわち、電解質保持容量) が低減される。大きな繊維を有するより薄い不織布は、セパレータの大きな有効孔径および低いバリア性をもたらす。さらに、これらのより薄い不織布においては、繊維分布の均一性が低減され得、有効孔径がさらに増大する。

40

【 0 0 1 2 】

米国特許第 7 , 1 1 2 , 3 8 9 号明細書には、ナノウェブを電池のセパレータとして使用することが記載されている。ナノウェブの使用により、イオン抵抗性とバリア性との間

50

のより良好なバランスを与えることによって優れた性能が得られる。従来の電池セパレータ材料と比較して、繊維サイズが著しく低減されるため、非常に薄いセパレータ材料とともに非常に小さい孔径を実現することができる。35%のKOHにおける湿潤性、ウィッキング、および電解質吸収を改善するために、ナノウェブに界面活性剤が塗布される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

良好なウィッキングおよび電解質吸収特性も示す、電池に使用するための、恒久的な湿潤性を有する薄いセパレータが依然として求められている。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の一実施形態は、約50nm～約3000nmの範囲の平均直径を有する湿潤性のポリマー繊維の多孔質細繊維層を含むセパレータを有するアルカリ電池であって、多孔質細繊維層が強アルカリ性電解質によって恒久的に湿潤しているアルカリ電池に関する。

【発明を実施するための形態】

【0015】

デンドライトバリアおよびイオン抵抗性の改良されたバランスならびに35%のKOH電解質における恒久的な湿潤性を有し、また良好なウィッキングおよび電解質吸収特性も有する、薄いセパレータを有するアルカリ電池を得ることが望ましいであろう。

【0016】

本発明のアルカリ電池は、低減された厚さ、低減されたイオン抵抗性および良好なデンドライトバリア性の改良された組合せを有し、短絡に対する高い抵抗性を与える、電池セパレータを含む。本発明の電池に有用なセパレータは、優れた構造的完全性ならびに使用時の化学安定性および寸法安定性を保ちながら、高い電解質吸収能を有するため、セパレータは、電解質溶液で満たされても自身のデンドライトバリア性を喪失しない。厚さの低減により、容量の増加した電池の製造が可能になる。本発明の電池に有用なセパレータは、低いイオン抵抗性を有し、したがってイオンがアノードとカソードとの間で流れ易い。セパレータは、アルカリ性電解質によって瞬時に湿潤し、電池の長期間の使用の間、湿潤したままである。

【0017】

本発明の特定のポリマー組成物は、紡糸されて細繊維層にされたとき、強アルカリ溶液において優れた湿潤特性を有し、またより薄いセパレータによる良好なウィッキングおよび電解質吸収特性も示す。

【0018】

「湿潤性繊維」とは、本発明の電池セパレータのポリマー繊維が、ポリマー内に組み入れられ、かつ繊維表面に延在する界面活性剤分子を含むことを意味する。

【0019】

本発明の一実施形態では、有効量の界面活性剤が繊維紡糸溶液に加えられて、ポリマーと界面活性剤との組成物を含む、湿潤性のポリマー繊維が形成される。「有効量」の界面活性剤とは、少なくとも、最適な電解質における湿潤性をもたらす量を意味することが理解されるべきである。この手順により、繊維および繊維表面上における界面活性剤分子の良好な分布および取込みが得られる。同様に、これにより、界面活性剤分子が材料の取り扱い中に繊維の表面から剥がれるリスクおよび界面活性剤分子が最終使用の際に電解質内に浸出するリスクの両方が最小限に抑えられる。

【0020】

本発明の一実施形態では、有効量の界面活性剤が繊維紡糸溶液に加えられて、本質的に疎水性の繊維を親水性にする界面活性剤とポリマーとの組成物を含むポリマー繊維が形成される。次に、繊維は、非水性の界面活性剤溶液を塗布される必要なく、紡糸後に水性の界面活性剤溶液をさらに塗布される。ポリマーには水溶液からの界面活性剤が塗布され、セパレータは、乾燥させたときに、最適な電解質において湿潤性となる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

本発明の好適な界面活性剤は、アルキル化ポリエーテル界面活性剤（例えばDow Chemical製のTergitolまたはTriton）またはシロキシルポリエーテル界面活性剤（例えばGE製のSilwet）など（ただしそれらに限定されない）の非イオン性界面活性剤であるのが好ましい。界面活性剤の量は、0.4重量%～20重量%（ポリマーに対する重量%）、好ましくは1重量%～5重量%で変動され得る。

【 0 0 2 2 】

本発明の一実施形態は、アルカリ電池に関する。電池は、例えば、アノードが亜鉛であり、カソードが酸化マンガン（ MnO_2 ）である亜鉛-酸化マンガンすなわちZn-Mn O_2 電池、または、アノードが亜鉛であり、カソードが空気である亜鉛-空気電池といったアルカリ一次電池であり得、あるいは電池は、例えば、アノードがカドミウムであり、カソードがニッケルオキシ-ヒドロキシド（ $NiOOH$ ）であるニッケルカドミウム電池、アノードが亜鉛であり、カソードが $NiOOH$ であるニッケル亜鉛すなわちNi-Zn電池、アノードが金属水素化物（例えば $LaNi_5$ ）であり、カソードが $NiOOH$ であるニッケル金属水素化物（ $NiMH$ ）電池またはアノードが水素（ H_2 ）であり、カソードが $NiOOH$ であるニッケル-水素すなわち NiH_2 電池といったアルカリ二次電池であり得る。他のタイプのアルカリ電池としては、アノードが亜鉛であり、カソードが酸化水銀（ HgO ）である亜鉛/酸化水銀、アノードがカドミウムであり、カソードが酸化水銀であるカドミウム/酸化水銀、アノードが亜鉛であり、カソードが酸化銀（ AgO ）である亜鉛/酸化銀、アノードがカドミウムであり、カソードが酸化銀であるカドミウム/酸化銀が挙げられる。これらの電池タイプの全ては、電解質として30～40%の水酸化カリウムを使用する。

【 0 0 2 3 】

本発明の電池は、約50nm～約3000nm、さらには約50nm～約1000nm、およびさらには約50nm～約500nmの範囲の平均直径を有する湿潤性のポリマー細繊維の少なくとも1つの多孔質層を有するセパレータを含む。これらの範囲の細繊維は、高表面積を有するセパレータ構造を提供し、その結果、電解質接触の増大による良好な電解質吸収および保持が得られる。セパレータは、約0.01 μm ～約15 μm 、さらには約0.01 μm ～約5 μm 、およびさらには約0.01 μm ～および約1 μm の平均流孔径を有する。セパレータは、約20%～約90%、さらには約40%～約70%の多孔率を有する。セパレータの高い多孔率はまた、本発明の電池における良好な電解質吸収および保持を提供する。

【 0 0 2 4 】

本発明の電池に有用なセパレータは、約0.1ミル（0.0025mm）～約12ミル（0.3mm）、さらには約0.5ミル（0.0127mm）～約5ミル（0.127mm）の厚さを有する。セパレータは、カソードとアノードとの間のイオンの良好な流れを可能にしながら、デンドライトに誘発される正極と負極との間の短絡を防止するのに十分に厚い。薄いセパレータは、セル内部の電極により多くのスペースを作り、したがって本発明の電池の性能および寿命の向上を提供する。

【 0 0 2 5 】

セパレータは、約1g/m²～約90g/m²、好ましくは約5g/m²～約30g/m²の坪量を有する。セパレータの坪量が高すぎる場合、すなわち、約90g/m²を超える場合、イオン抵抗性が高くなりすぎることがある。坪量が低すぎる場合、すなわち、約1g/m²未満である場合、セパレータは、正極と負極との間のデンドライト短絡を低減できないことがある。

【 0 0 2 6 】

セパレータは、約150cfm/ft²（46m³/分/m²）未満、さらには約25cfm/ft²（8m³/分/m²）未満、さらには約5cfm/ft²（1.5m³/分/m²）未満のフレンジャ透気率を有する。一般に、フレンジャ透気率が高くなるほど、セパレータのイオン抵抗性が低くなるので、高いフレンジャ透気率を有するセパレータが望まし

い。

【0027】

セパレータは、同じかまたは異なるポリマーを含み得る複数の多孔質細繊維層を含み得る。さらに、複数の層が、厚さ、坪量、孔径、繊維サイズ、多孔率、透気率、イオン抵抗性、および引張り強さからなる群から選択される、異なる特性を有し得る。

【0028】

アルカリ電池セパレータに用いるのに好適なポリマーとしては、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアセチル、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、芳香族ポリアミドおよびそれらのブレンド、混合物およびコポリマーが挙げられる。アルカリ電池セパレータに用いるのに特に好適なポリマーとしては、ポリビニルアルコール、セルロース、脂肪族ポリアミドおよびポリスルホンが挙げられる。本発明のある実施形態では、多孔質構造を維持し、電解質におけるセパレータの構造的完全性を向上させるために、ポリマー細繊維を架橋するのが好ましいことがある。例えば、非架橋の連結されたポリビニルアルコールセパレータは、水に溶解して、強アルカリ性電解質における低い構造的完全性を有するゲル型の構造を形成し得る。例えばポリビニルアルコール(PVA)、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレートといったある種のポリマーは、電解質中で膨張するかまたはゲル化する傾向があるため、繊維構造の孔を塞ぐ。場合によっては、それらはまた、電解質中で軟化するかまたは分解することとなり、これは低い構造的完全性につながる。電池セパレータのポリマーに応じて、様々な架橋剤および架橋条件を用いることができる。上記の全てのポリマーは、化学的架橋、電子線架橋またはUV架橋によるなど、公知の手段によって架橋され得る。

【0029】

本発明の電池に用いるためのセパレータの細繊維層を作製するための1つの方法は、参照により本明細書に援用される、国際公報である国際公開第2003/080905号パンフレット(米国特許出願第10/822,325号明細書)に開示されるような電気ブロー加工法である。あるいは、セパレータの細繊維層は、米国特許出願公開第2004/0060268 A1号明細書に開示されるものなどの従来の電界紡糸法によって作製され得る。

【0030】

本発明の一実施形態では、電池セパレータは、プロセスを通して収集手段を移動させる単一パスによって、すなわち、紡糸バック下で収集手段を移動させる単一パスにおいて作製される単一の細繊維層を含む。あるいは、電池セパレータは、紡糸バック下での複数パスによって形成される複数の細繊維層を含み得る。繊維ウェブが移動する同じ収集手段にわたって同時に走行する1つまたは複数の紡糸ビームによって形成され得ることが理解されるであろう。セパレータが複数層を含む場合、複数層は、同じポリマー細繊維の層であるか、あるいは異なるポリマー細繊維の層であり得る。複数層は、ポリマー、厚さ、坪量、孔径、繊維サイズ、多孔率、透気率、イオン抵抗性および引張り強さを含むがこれらに限定されない異なる特性を有し得る。

【0031】

集められた細繊維層は結合されるのが好都合であり、これはセパレータの引張り強さを向上させることが分かっている。縦方向における高レベルの引張り強さが、セルの巻回(cell winding)の際に役立ち、また使用の際のセパレータの良好なデンドライトバリアにも寄与する。結合は、加熱された平滑なニップロールの間での熱圧延、超音波結合、点結合、およびガス中結合(through gas bonding)を含むがこれらに限定されない公知の方法によって行われ得る。結合は、取り扱いに関連する力、および有用なセパレータへの形成に関連する力に層が耐え得るように、細繊維層の強度

を高め、用いられる結合方法に応じて、厚さ、密度、ならびに孔のサイズおよび形状などの物理的特性を調整する。

【0032】

試験方法

坪量を、参照により本明細書に援用されるASTM D-3776によって求め、 g/m^2 で表した。

【0033】

試料の坪量 (g/m^2) をポリマー密度 (g/cm^3) および試料の厚さ (マイクロメートル) で除した値に100を掛け、その後100%から減ずること (すなわち、多孔率 (%) = $100 - \text{坪量} / (\text{密度} \times \text{厚さ}) \times 100$) によって多孔率を算出した。

10

【0034】

繊維直径を以下のように求めた。各細繊維層試料ごとに、倍率5,000倍の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を10枚撮った。11の明らかに区別される細繊維の直径を、写真から測定して記録した。欠陥 (すなわち、細繊維の塊、ポリマー液滴、細繊維の交差) は含まれていなかった。各試料の平均繊維直径を算出した。

【0035】

参照により本明細書に援用されるASTM D1777によって厚さを求め、ミルで表し、マイクロメートルに換算した。

【0036】

フレンジャ透気率は、多孔材料の透気率の尺度であり、 $ft^3/\text{分}/ft^2$ の単位で表される。それは、水頭0.5インチ (12.7mm) の差圧において材料を通る空気流の容積を測定する。試料を通る空気流を測定可能な量に制限するために真空系にオリフィスを設ける。オリフィスのサイズは、材料の多孔率に依存する。較正されたオリフィスを有するSherman W. Frazier Co. の複式圧力計を用いて、フレンジャ透気率を $ft^3/\text{分}/ft^2$ の単位で測定する。

20

【0037】

平均流孔径を、ASTM Designation E 1294-89、「Standard Test Method for Pore Size Characteristics of Membrane Filters Using Automated Liquid Porosimeter」に準拠して測定したが、これは、毛管流ポロシメータ (モデル番号CFP-34RTF8A-3-6-L4、Porous Materials, Inc. (PMI), Ithaca, NY) を用いたASTM Designation F 316からの自動化バブルポイント方法を用いることによって0.05 μm ~ 300 μm の孔径を有する膜の孔径特性を概ね測定するものである。個々の試料 (直径8、20または30mm) を、低表面張力流体 (16ダイン/cmの表面張力を有する、1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロペン、または「Galwick」) で湿らせた。各試料をホルダに入れ、空気の差圧を利用して、流体を試料から除去した。供給されたソフトウェアを用いて平均流孔径を計算するのに、湿った流れが乾燥流れ (湿潤溶媒を含まない流れ) の2分の1に等しくなる時点での差圧を用いる。

30

【0038】

1 μl の流体 (水または20%のKOH溶液) を試料表面に計量供給し、それが試料に浸透するのにかかる時間を計ることによって湿潤時間 (秒) を測定する。流体は、毎回同じ量を供給する自動注射器によって計量供給する。湿潤時間を秒で表す。

40

【0039】

10cm \times 10cmの試料を35%のKOHに10分間浸漬することによって電解質吸収を測定する。試料の重量を、35%のKOHに浸漬する前後に測定し、電解質吸収を下式によって算出する。

【数 1】

$$\text{電解質吸収(\%)} = \frac{(W_f - W_i)}{W_i} \times 100$$

式中、 W_f および W_i は、試料の最終重量および初期重量（グラム）である。

【0040】

Advanced Surface Technologies (Billericia, MA) によって作製された VCA 2500xe (VCA = ビデオ接触角) を用いて接触角を測定する。毎回同じ量を供給する自動注射器によって流体を計量供給する。カメラで写真を撮り、ソフトウェアで写真から接触角を測定する。接触角を度で表す。

10

【実施例】

【0041】

シロキシルポリエーテル界面活性剤 (Silwet (GE Silicones, Evansville, IN)) を、ギ酸中の DuPont Nylon 66-FE 3218 ポリマーの紡糸溶液に加えた。国際公開第 03/080905 号パンフレットに示される手順を用いてウェブを電気ブロー加工して、表 1 にリストされるウェブ特性をもたらした（個々の実施例 + 対照）。

【0042】

表 1

20

繊維における界面活性剤使用量 (重量%)	坪量 (g/m ²)	平均繊維直径 (nm)	ウェブの厚さ (mm)	透気率 (cfm/ft ²)
0.0	30.0	360	0.152	6.02
0.42	29.5	446	0.162	5.52
0.83	28.9	453	0.162	5.56
1.25	30.7	447	0.165	5.7

【0043】

表 2 は、それぞれ 0 重量%、0.42 重量%、0.83 重量% および 1.25 重量% の Silwet を含有するナノウェブ試料の濡れ挙動を示す。濡れ速度を水および 20% の KOH において測定した。各試料につき 2 つの測定を行い、カンマで区切られた両方の測定値を表 2 に報告した。結果は、界面活性剤を含む試料が界面活性剤を全く含まない試料よりも濡れ速度が速いことを明らかに示している。この場合、繊維における 0.83 重量% 以上の Silwet が有効な量であることが示された。

30

【0044】

表 2 は、それぞれ 0 重量%、0.42 重量%、0.83 重量%、および 1.25 重量% の Silwet を含有するナノウェブ試料の電解質吸収の割合も示す。電解質吸収を 35% の KOH において測定した。ナノウェブによる電解質吸収は、界面活性剤を含む試料についてはかなり高い。この場合、繊維における 0.83 重量% 以上の Silwet が有効な量であることが示された。

40

【0045】

表 2

繊維における界面活性剤使用量 (重量%)	電解質吸収 (%)	水の湿潤時間(秒)	20%のKOHの湿潤時間(秒)
0. 0	2 7 4	4, 5	湿潤なし
0. 4 2	2 8 5	1, 1	7, 1 1
0. 8 3	5 7 2	< 1, < 1	3, 4
1. 2 5	4 5 8	瞬時	< 1, < 1

【 0 0 4 6 】

表 3 は、それぞれ 0、0. 4 2、0. 8 3、および 1. 2 5 重量%の S i l w e t を含有するナノウェブ試料の接触角を示す。接触角をそれぞれ水および 2 0 %の K O H で測定した。接触角が高くなるほど、特定の溶媒におけるナノウェブの湿潤性が低いことを意味する。より高レベルの界面活性剤を含む試料は、より低い接触角を示す。0. 8 3 重量%を超える界面活性剤を含む試料については湿潤は非常に高速(「瞬時」)であるため、接触角の読取り値を得ることができなかった。データは、界面活性剤(> 0. 8 3 重量%)を含む試料の湿潤特性が非常に良好であったことを明らかに示している。

10

【 0 0 4 7 】

表 3

繊維における界面活性剤使用量 (重量%)	水の接触角 (度)	20%のKOHの接触角 (度)
0. 0	1 2 4, 1 3 4	1 3 4, 1 3 8
0. 4 2	瞬時	1 3 2, 1 3 4
0. 8 3	瞬時	瞬時
1. 2 5	瞬時	瞬時

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/007283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M2/16 H01M10/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, IBM-TDB, FSTA, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/041312 A (DU PONT [US]; ARORA PANKAJ [US]; FRISK SIMON [US]; ZHANG LU [US]) 12 April 2007 (2007-04-12) page 8, line 14 - page 9, line 27 page 7, line 8 - line 19 claims 1,7,11,13,14,17,18	1-3,6, 8-18
X	US 2005/042518 A1 (KINN LARRY L [US] ET AL) 24 February 2005 (2005-02-24) paragraphs [0006] - [0010], [0020], [0024] - [0026], [0029], [0030], [0032], [0034], [0039], [0050], [0053], [0064], [0066], [0067]	1-8, 10-12, 14,16-18
A	US 3 870 567 A (PALMER NIGEL INNES ET AL) 11 March 1975 (1975-03-11) the whole document	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 September 2008

Date of mailing of the international search report

22/09/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Götz, Heide

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/007283

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007041312 A	12-04-2007	EP 1941566 A1 US 7112389 B1	09-07-2008 26-09-2006
US 2005042518 A1	24-02-2005	NONE	
US 3870567 A	11-03-1975	AR 204316 A1 CA 1020225 A1 DE 2363915 A1 FR 2211763 A1 GB 1461388 A IT 1001308 B NL 7317378 A	22-12-1975 01-11-1977 04-07-1974 19-07-1974 13-01-1977 20-04-1976 25-06-1974

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(72)発明者 アローラ パンカイ

アメリカ合衆国 バージニア州 2 3 8 3 2 チェスターフィールド エインズデイル レーン
8 1 0 7

(72)発明者 キム ヤング エイチ

アメリカ合衆国 デラウェア州 1 9 7 0 7 ホクシン パートラム レーン ウェスト 4 0 6

(72)発明者 フリスク シモン

アメリカ合衆国 バージニア州 2 3 2 3 6 リッチモンド イーグル ラン レーン 2 7 0 7

F ターム(参考) 5H021 BB07 BB09 BB12 CC02 CC04 EE04 EE05 EE06 EE07 EE09

EE10 EE11 EE15 EE18 EE34 HH01 HH02 HH03 HH09